

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平10-501274

(43)公表日 平成10年(1998)2月3日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI
C11D 3/386		9546-4H	C11D 3/386
3/28		9546-4H	3/28
3/34		9546-4H	3/34
3/39		9546-4H	3/39

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21)出願番号 特願平8-500840
 (86)(22)出願日 平成7年(1995)4月18日
 (85)翻訳文提出日 平成8年(1996)11月27日
 (86)国際出願番号 PCT/US95/04733
 (87)国際公開番号 WO95/33040
 (87)国際公開日 平成7年(1995)12月7日
 (31)優先権主張番号 08/251,057
 (32)優先日 1994年5月31日
 (33)優先権主張国 米国(US)

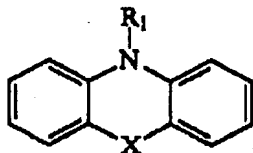
(71)出願人 ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、プラザ(番地なし)
 (72)発明者 リウ、ドン クイ キオン
 アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、グレットナ、レイン、924
 (72)発明者 コンベンツ、アンドレ クリスチャン
 ベルギー国ペー-1831、ディーゲム、ドリ-、リンデン、14
 (74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペルオキシダーゼ/促進剤系を含む染料移り抑制系

(57)【要約】

ペルオキシダーゼ活性を示す酵素、過酸化水素供給源、追加の酸化可能な基質、および好ましくは式(I)を有する促進剤を含んでなる染料移り抑制系を開示する。

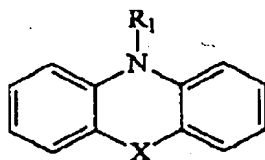


(I)

(式中、XはSまたはOであり、R₁は-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₂NH₂または-CH₂CH₂COOHである。)染料移り抑制系および典型的な洗剤成分を含んでなる洗剤組成物も開示される。放出染料の更に効果的かつ効率的な染料移り抑制が、洗剤添加物としてまたは洗剤組成物マトリックス中で染料移り抑制系を用いることによって達成される。

【特許請求の範囲】

1. 染料移り抑制系であって、
 - (a) ペルオキシダーゼ活性を示す酵素、
 - (b) 過酸化水素、過酸化水素前駆体、および過酸化水素を発生することができる酵素系からなる群から選択された過酸化水素供給源、および、
 - (c) 少なくとも2個の芳香族環からなる有機化合物であって、前記芳香族環の少なくとも1個が、窒素、酸素および硫黄の原子の1個以上で置換されており、この芳香族環が更に融合環であることもできるものを含んでなる促進剤、の有効量を含んでなることを特徴とする、染料移り抑制系。
2. 促進剤が、下式を有するフェノチアジンまたはフェノキサジンを含んでなる、請求項1に記載の染料移り抑制系。



(式中、XはSまたはOであり、R₁は-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₂NH₂または-CH₂CH₂COOHである)

【発明の詳細な説明】

ペルオキシダーゼ／促進剤系を含む染料移り抑制系

技術分野

本発明は、染料移り抑制系、および染色された布地からもう一方の布地への洗濯中における染料の移りを抑制する染料移り抑制系を含む洗剤組成物に関する。この染料移り抑制系は、ペルオキシダーゼ酵素、過酸化水素供給源、および促進剤、好ましくはフェノチアジンまたはフェノキサジン促進剤を含んでいる。

背景技術

最新の布地洗濯作業中に極めて頻繁に起こりしかも困難な問題の一つは、着色された布地が洗濯溶液中に染料（「放出染料(fugitive dye)」）を放出する傾向を有することである。この染料は、次いでそれとともに洗濯される他の布地上へ移動する。

この問題を解決する一つの方法は、染色された布地から洗いだされた放出染料が洗浄中の他の物品に付着する機会を有する前に、放出染料を漂白することである。

懸濁または可溶化した染料は、溶液中で既知の漂白剤を用いることによってある程度まで酸化することができる。

英国特許第2, 101, 167号明細書には、希釈時に活性化されて過酸化水素を生成する過酸化水素前駆体を含む安定な液体漂白組成物が記載されている。

しかしながら、同時に実際に布地上に残っている染料を漂白しないこと、すなわち色を損なわないことが重要である。

米国特許第4, 077, 768号明細書には、酸化性漂白剤を鉄ポルフィンのような触媒化合物と共に用いることによって染料移りを抑制する方法が記載され

ている。

米国特許出願第421, 414号明細書には、着色物質などの有機または無機物質の酸化に用いられるペルオキシダーゼおよびオキシダーゼが記載されている。

。過酸化水素を発生させることができる酵素系と鉄触媒とを含んでなる染料移り

抑制組成物は、1991年10月9日出願の同時係属欧州特許出願第91202655、6号明細書に開示されている。

欧州特許第424398-A号明細書には、ペルオキシダーゼを含んでなる漂白作用を発揮することができる洗剤添加物が記載されている。この添加物は、更に1種類以上の酵素、特にリパーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼまたはセルラーゼを含んでいる。

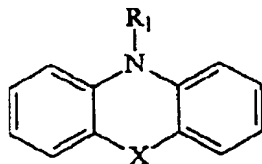
ペルオキシダーゼ酵素は、染料移りを抑制する目的で提案された漂白酵素である。良好な染料の漂白を、特に高pH水準、例えば約8または9を上回る水準で行なうためには、ペルオキシダーゼ酵素に促進剤が必要であることが測定された。意外なことには、染料移り抑制に関する、特に約9を上回るpHでのペルオキシダーゼの効率は、促進剤、好ましくはフェノチアジンまたはフェノキサジン促進剤をペルオキシダーゼと一緒に用いることによってかなり高くなることが今や見出された。従って、本発明の目的は、染料移り抑制系、またはこのような染料移り抑制系を含む洗剤組成物であって、上記のペルオキシダーゼをフェノチアジン促進剤と共に用いることによって洗浄溶液中で最適の染料移り抑制を示すものを提供することである。

本発明のもう一つの態様によれば、着色された布地を含む洗濯作業の方法も提供される。

発明の開示

本発明は、ペルオキシド活性を示す酵素、過酸化水素、過酸化水素前駆体および過酸化水素を発生することができる酵素系からなる群から選択された過酸化水

素供給源、および促進剤の有効量を含んでなる、染料移り抑制系を提供する。この促進剤は、少なくとも2個の芳香族環からなる有機化合物であって、その芳香族環の少なくとも1個が、窒素、酸素および硫黄の原子の1個以上で置換されており、この芳香族環が更に融合環であることもできるものを含んでいる。好ましくは、促進剤は下記の式を有する化合物である。



(式中、XはSまたはOであり、R₁は-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₂NH₂または-CH₂CH₂COOHである。)

もう一つの態様では、本発明は、上記の染料移り抑制系を、洗剤用界面活性剤、洗剤ビルダーおよび他の洗剤添加物などの典型的な洗剤成分と共に含んでなる洗剤組成物を包含する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の染料移り抑制系は、ペルオキシダーゼ活性を示す酵素、過酸化水素供給源、および促進剤を本質的成分として含む。

ペルオキシダーゼ

本発明の染料移り抑制系および洗剤組成物で用いることができるペルオキシダーゼは、植物（例えば、西洋ワサビペルオキシダーゼ）、または真菌または細菌のような微生物から単離され、産生することができる。幾つかの好ましい真菌としては、Deuteromycotina亜門、Hyphomycetes綱に属する菌株、例えばFusarium、Humicola、Tricoderma、Myrothecium、Verticillium、Arthromyces、Caldariomyces、Ulocladium、Embellisia、CladosporiumまたはDreschlera、特にFusarium oxysporum (DSM 2672)、Humicola insolens、Tricoderma resii、Myrothecium verrucana (FO 6113)、Verticillium albo-atrum、Verticillium

dahliae、Arthromyces ramosus (FERM P-7754)、Caldariomyces fumago、Ulocladium chartarum、Embellisia allior、Dreschlera halodesが挙げられる。

他の好ましい真菌としては、Basidiomycotina亜門、Basidiomycetes綱に属する菌株、例えばCoprinus、Phanerochaete、CoriolusまたはTrametes、特にCoprinus cinereus f. microsporus (IFO 8371)、Coprinus macrorrhizus、Phanerochaete chrysosporium（例えば、NA-12）またはCoriolus versicolor（例えば、PR4 28-A）が挙げられる。

他の好ましい真菌としては、Zygomycotina亜門、Mycoraceae綱に属する菌株、例えばRhizopusまたはMucor、特にMucor hiemalisが挙げられる。

幾つかの好ましい細菌としては、Actinomycetales目の菌株、例えばStreptomyces spheroides(ATCC 23965)、Streptomyces thermoviolaceus(IFO 12382)またはStreptovorticillum verticillium SSP. verticilliumが挙げられる。

他の好ましい細菌としてはBacillus pumilus(ATCC 12905)、Bacillus steatothermophilus、Rhodobacter sphaeroides、Rhodomonas palustri、Streptococcus lactis、Pseudomonas putrefaciens(ATCC 15958)、Pseudomonas fluorescens(NRRL B-11)またはMyxococcus xanthusが挙げられる。

有用なペルオキシダーゼの他の潜在的供給源は、B.C. Saundersら、上記引用、41-43頁に記載されている。

本発明によって用いられる酵素の製造法は文献に記載されており、例えばFEBS Letters 1625, 173(1), Applied and Environmental Microbiology, Feb. 1985, pp. 273-278, Applied Microbiol. Biotechnol. 26, 1987, pp. 158-163, Biotechnology Letters 9(5), 1987, pp. 357-360, Nature 326, 2 April 1987, FEBS Letters 4270, 209(2), p. 321, 欧州特許第179,486号明細書、欧州特許第200,565号明細書、英国特許第2,167,421号明細書、欧

州特許第171,074号明細書およびAgric. Biol. Chem. 50(1), 1986, p. 247を参照されたい。

一般に、本発明の染料移り抑制系に有用なペルオキシダーゼ活性を示す酵素は、1993年12月28日発行の米国特許第5,273,896号明細書(Pedersenら)に記載されており、上記特許明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

特に好ましいペルオキシダーゼは、洗浄液の典型的なpH、すなわちpH6.5~10.5、好ましくは7.0~10.5、最も好ましくは7.5~10.5で活性を有するものである。このような酵素は、好アルカリ性微生物による関連酵素の産生のためのスクリーニング、例えばR.E. ChildsおよびW.G. Bardsley, Biochem. J., 145, 1975, pp. 93-103に記載のABTS分析法を用いて単離する

ことができる。

他の好ましいペルオキシダーゼは、良好な熱安定性並びにノニオン性、カチオン性またはアニオン性界面活性剤、洗剤ビルダー、リン酸塩などの普通に用いられる洗剤成分に対して良好な安定性を示すものである。

有用なペルオキシダーゼのもう一つの群は、ハロペルオキシダーゼ、例えばクロローおよびブロモペルオキシダーゼである。

ペルオキシダーゼ酵素は、培地においてこの酵素を発現させる条件下で、この酵素をコードするDNA配列並びにこの酵素をコードするDNA配列を発現させる機能をコードするDNA配列を有する組換えDNAベクターで形質転換した宿主細胞を培養し、培養物からこの酵素を回収することを含んでなる方法によって製造することができるものでもある。

この酵素をコード化するDNAフラグメントは、例えば上記の生物の一つのような目的とする酵素を産生する微生物のcDNAまたはゲノムライブラリーを設け、陽性クローンを、この酵素の完全または部分アミノ酸配列に基づいて合成し

たオリゴヌクレオチドプローブに対するハイブリダイゼーションなどの従来の手続きによってスクリーニングし、または適当な酵素活性を発現するクローンを選択し、または生の酵素に対して抗体と反応するタンパク質を産生するクローンを選択することによって、単離することができる。

一度選択したならば、DNA配列を、適当なプロモーター、オペレーターおよびターミネーター配列を含んでなり、特定の宿主生物中で酵素を発現させる好適な複製可能な発現ベクター、並びに目的の宿主生物中でベクターを複製することができる複製源に挿入することができる。

次いで、生成する発現ベクターを、真菌細胞、好ましくはAspergillus 種、最も好ましくはAspergillus oryzaeまたはAspergillus niger のような好適な宿主細胞中に形質転換することができる。真菌細胞は、原形質体形成および原形質体の形質転換の後、それ自体既知の方法での細胞壁の再生を伴う方法によって形質転換することができる。宿主微生物としてのAspergillus の使用は、欧州特許第238,023号明細書(Novo Industries A/S)に記載されており、上記特許

明細書の内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

或いは、宿主生物は、細菌、特にStreptomycesおよびBacillus、またはE. coliの品種であることができる。細菌細胞の形質転換は、例えばT. Maniatis ら、「分子クローニング：実験室便覧(Molecular Cloning: A Laboratory Manual)」、Cold Spring Harbor、1982年に記載されているような従来の方法に従って行なうことができる。

適当なDNA配列のスクリーニングおよびベクターの構築は、標準的手続きによって行なうこともでき、T. Maniatis ら、上記引用を参照されたい。

形質転換した宿主細胞の培養に用いられる培地は、目的とする宿主細胞の成育に適する任意の従来培地であることができる。発現した酵素は、好都合なことには培地に分泌されることがあり、遠心分離または濾過により細胞を培地から分

離し、硫酸アンモニウムのような塩によって培地のタンパク質性成分を沈澱させた後、イオン交換クロマトグラフィ、アフィニティクロマトグラフィなどのクロマトグラフィ手続きによる公知の手続きによってそこから回収することができる。

この工程の開始時または工程中に、 H_2O_2 を0.001~5 mM、特に0.01~1 mMの量で添加することができる。Coprinusペルオキシダーゼを用いる際には、0.01~0.25 mMの H_2O_2 が好ましく、B. pumilusペルオキシダーゼの場合には0.1~1 mMの H_2O_2 が好ましい。

過酸化水素は、過酸化水素またはその前駆体、好ましくは過ホウ酸塩または過炭酸塩として加えることができる。用いることができる過酸化水素前駆体の濃度は、選択されるペルオキシダーゼの独特な特性によって変化し、例えばCoprinusペルオキシダーゼは、5%未満の過ホウ酸塩を含む洗剤組成物に適用すべきである。

本発明の方法では、過酸化水素形成の酵素的方法を用いるのが望ましいことがある。従って、本発明による方法は、更に洗浄および/または濯ぎ工程の開始時または中に過酸化水素を発生することができる酵素系（すなわち、そのための酵素および基質）を添加することを含んでいる。

過酸化水素発生系のこのような一つの範疇は、分子状酸素と有機または無機基質とをそれぞれ過酸化水素および酸化された基質に転換すること化できる酵素を含んでいる。これらの酵素は低濃度の過酸化水素しか生成しないが、ペルオキシダーゼが含まれていると生成した過酸化水素を効率的に利用することができるので、それらを本発明の方法に極めて有利に用いることができる。

好ましい過酸化水素発生酵素は、洗剤組成物に好都合に加えることができる廉価で容易に入手可能な基質で作用するものである。このような基質の一例は、グルコースオキシダーゼによる過酸化水素生成に利用することができるグルコースである。好適なオキシダーゼとしては、フェノールおよび関連基質、例えばカテ

コールオキシダーゼ、ラッカーゼのような芳香族化合物に作用するものが挙げられる。他の好適なオキシダーゼは、ウレートオキシダーゼ、ガラクトースオキシダーゼ、アルコールオキシダーゼ、アミノオキシダーゼ、アミノ酸オキシダーゼ、アミログルコシダーゼ、およびコレステロールオキシダーゼである。

好ましい酵素系は、アルコールおよびアルデヒド・アミノ酸オキシダーゼである。

顆粒状洗剤応用に更に好ましい系は、固形アルコール、例えばグルコースであって、そのグルコロン酸への酸化がグルコースオキシダーゼによって触媒されて、過酸化水素が形成される。

液体洗剤応用に更に好ましい系は、液体アルコールを含み、これは例えば溶媒などとして作用することもできる。一例は、エタノール／エタノールオキシダーゼである。

本発明による組成物に用いられるオキシダーゼの量は、洗浄液中でA v Oを0.01~10 ppm/分の一定量で発生するのに少なくとも十分な量であるべきである。例えば、グルコースオキシダーゼでは、これは室温およびpH 6~11で達成することができ、優先的には一定の曝気条件下では、50~5000単位／リットルのグルコースオキシダーゼおよび0.005~0.5%グルコースではpH 7~9で行なうことができる。

洗浄および／または濯ぎ工程の開始時または途中にオキシダーゼに対するもう

一つの酸化可能な基質を添加することによって、用いたペルオキシダーゼの染料移り抑制効果を高めることができる。これは、短命なラジカル形成、または着色物質の漂白または他の改質に関与するこの基質の他の酸化状態によるものと考えられる。このような酸化可能な基質の例は、金属イオン、例えば Mn^{++} 、ハライドイオン、例えばクロリドまたはブロミドイオン、またはフェノールのような有機化合物、例えばp-ヒドロキシ桂皮酸または2,4-ジクロロフェノールで

ある。本発明の目的に用いることができるフェノール性化合物の他の例は、M. Kato および S. Shimizu, *Plant Cell Physiol.*, 26(7), 1985, pp. 1291-1301 (特に第1表を参照されたい) または B. C. Saunders ら、上記引用、p. 141 ff. に記載されているものである。添加される酸化可能な基質の量は、約 $1\ \mu M \sim 1\ mM$ が好適である。

本発明の方法において、ペルオキシダーゼは典型的には洗剤組成物の化合物として添加され、洗浄液1リットル当たり酵素0.01~100mgの量で添加することができる。ペルオキシダーゼはそれだけで、非微粉顆粒、液体、特に安定化した液体、または保護された酵素の形態で洗剤組成物に加えることができる。非微粉顆粒は、例えば米国特許第4,106,991号および第4,661,452号明細書(いずれもNovo Industri A/S に対するもの)に開示の方法で製造することができ、場合によっては当該技術分野で既知の方法によってコーティングすることができる。液体酵素製剤は、例えば確立された方法に準じてプロピレングリコール、糖または糖アルコール、乳酸またはホウ酸などのポリオールを加えることによって安定化させることができる。他の酵素安定剤は、当該技術分野において公知である。保護された酵素は、欧州特許第238,216号明細書に開示された方法に従って製造することができる。洗剤組成物は、ペルオキシダーゼに対する1種類以上の基質を含むこともできる。通常は、本発明の洗剤組成物の溶液のpHは、好ましくは7~12、特に7.5~9.5となる。洗浄液のpHは、選択されたペルオキシダーゼによって変化し、例えばpHが9.5を下回る洗浄液では、*Coprinus*ペルオキシダーゼを適用すべきである。

促進剤

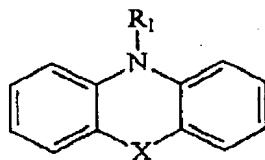
本発明は、ペルオキシダーゼ酵素またはペルオキシダーゼ作用化合物の活性を高めるための化合物の使用に関する。従って、本発明は、下記の促進剤（以後、増進剤ともいう）において、ペルオキシダーゼ酵素またはペルオキシダーゼ作用

化合物の効果を増進することができる薬剤を提供する。

既知および既報の促進剤とは異なり、本発明の促進剤はアルカリ条件、すなわち約 8 を上回る pH 水準）で作用することができる。この特徴により、本発明の促進剤を、布地の洗濯などの各種の工程に加えることができる。

基本的には、この促進剤は少なくとも 2 個の芳香族環からなる有機化合物であって、その芳香族環の少なくとも 1 個が、窒素、酸素および硫黄の原子の 1 個以上で置換されており、この芳香族環が更に融合環であることもできるものである。

本発明の好ましい染料移り抑制系および洗剤組成物は、下式のカフェチアジンまたはフェノキサジン促進剤を含む。



（式中、XはSまたはOであり、 R_1 は $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ または $-CH_2CH_2COOH$ である）上記の促進剤の好ましいものは、10 フェノチアジンプロピオン酸、すなわち R_1 が $-CH_2CH_2COOH$ であるものである。この促進剤は、約 0.01 重量%～約 5 重量%、好ましくは約 0.1 重量%～約 0.5 重量%の濃度で含まれる。

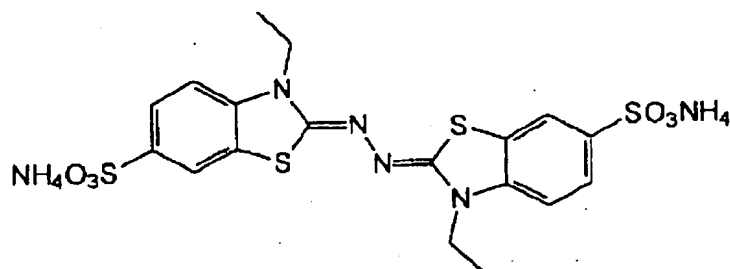
フェノチアジン促進剤は、10-H-フェノチアジンから合成され、Aldrich Chemical から市販されている。

他の染料移り抑制系と比較して、ペルオキシダーゼ-フェノチアジン促進剤染料移り抑制系は、洗浄水溶液中の放出染料の漂白に関して一層効率的である。本発明の染料移り抑制系は、フェノチアジン促進剤を欠いた染料移り抑制系の同様な系と比較して、例えば約 50～75% 少ないペルオキシダーゼで良好な染料移

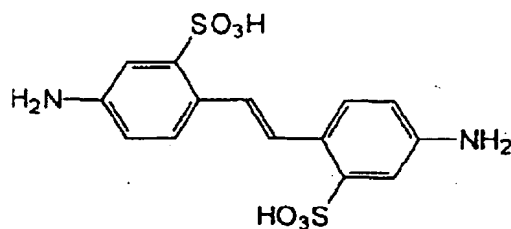
り抑制性能を提供する。

フェノチアジンまたはフェノキサジンのクラス以外の好ましい促進剤は、下式

を有する促進剤である。



ABTS [2, 2'-アジノビス (3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸アンモニウム塩)]



4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸

天然に存在するペルオキシダーゼ酵素は、典型的には約9を上回るpHにおけるほとんどの普通に見られる基質に対して低い活性を示す。従って、ペルオキシダーゼを基剤とする染料移り抑制 (DTI) 系は、pH水準が約9.5~10.5並びに約11程度の範囲にあることができるほとんどの洗剤マトリックスでは無効である。本発明のフェノチアジン促進剤は、約10を上回るpH水準でも有効なペルオキシダーゼ促進剤として同定されている。これにより、高pH水準で有効でありかつ天然に存在するペルオキシダーゼおよび遺伝子工学によって製造された性質が同一のペルオキシダーゼを含むDTI系を処方することができる。

理論によって制限されるものではないが、促進剤は可逆的に酸化されまた還元されて元の化合物へ戻ると考えられ、促進剤を低濃度で用いることができると考え

られている。この可逆性は、窒素原子に対して比較的安定なラジカルカチオンの結果であると思われる。10-フェノチアジンプロピオン酸については、ラジカルカチオンはイオン化したプロピオン酸残基と分子内イオン対を形成することによって安定化することができよう。

DTI系の活性成分、すなわち過酸化水素、ペルオキシダーゼ酵素、およびフェノチアジン促進剤の濃度および割合は、系の性能に影響を及ぼすことがある。性能を最適とするには、DTI系は約 $50\mu\text{M}$ ～約 $500\mu\text{M}$ の過酸化水素、約 $0.05\text{PODU}/\text{ml}$ ～約 $5\text{PODU}/\text{ml}$ のペルオキシダーゼ、および約 $5\mu\text{M}$ ～約 $50\mu\text{M}$ のフェノチアジン促進剤を含む。ペルオキシダーゼ対促進剤の重量比は、好ましくは約 $1:20$ ～約 $1:200$ である。

洗浄溶液中の過酸化水素の固定濃度が約 $100\mu\text{M}$ であるDTI系を含む洗剤組成物では、ペルオキシダーゼの濃度は約 0.05 ～約 2PODU 、好ましくは約 0.1 ～約 1PODU であり、フェノチアジン促進剤の濃度は約 0.01 ～約 1 重量%、好ましくは約 0.05 ～約 0.2 重量%である。

洗剤添加物

本発明は、ここでは本発明の染料移り抑制系および通常量の典型的な洗剤成分を含む洗剤組成物にも関する。従って、アニオン性、ノニオン性、両性、または双性イオン性または通常は余りカチオン性でない有機界面活性剤、およびそれらの混合物を含むことができる。好適な界面活性剤は当該技術分野で周知であり、このような化合物の広汎なリストは、米国特許第3,717,630号明細書および米国特許出願連続番号第589,116号明細書に記載されている。

本発明で用いられる洗剤組成物は、ノニオン性、アニオン性、双性イオン性またはそれらの混合物を 1 ～ 95% 、好ましくは 5 ～ 40% 含む。無機または有機、リン酸系または非リン酸系、水溶性または不溶性の洗浄性ビルダー、および他の水溶性塩が含まれていてもよく、この種の塩は、有機洗剤が含まれていても、い

なくとも用いることができる。好適なビルダーは、米国特許第3,936,537号明細書および米国特許出願連続番号第589,116号明細書に記載されて

いる。洗剤ビルダーは、0～50%、好ましくは5～40%含まれている。

洗剤組成物に用いられる他の成分、例えば起泡増進剤または抑制剤、酵素および安定材または活性剤、汚れ懸濁剤、汚れ放出剤、蛍光増白材、研磨剤、殺菌剤、防曇剤、着色料および香料を用いることができる。

これらの成分、特に酵素、蛍光増白剤、着色料および香料は、好ましくは組成物の漂白剤成分と両立し得るように選択すべきである。

本発明による洗剤組成物は、液体、ペースト、または顆粒状であることができる。酵素は、任意の好都合な形態で、例えば粉末または液体として処方することができる。酵素は、酵素安定剤を添加することによって液体中で安定させることができる。液体洗剤は、安定化した過酸化水素前駆体を含むこともできる。

本発明による顆粒組成物は、「圧縮形態」にすることもでき、すなわちそれらは従来の顆粒状洗剤より比較的高い密度、すなわち550～950g/リットルを有することができ、このような場合には、本発明による顆粒状洗剤組成物は、従来の顆粒状洗剤と比較して、より少ない量の「無機充填剤塩」を含み、典型的な充填剤塩は、硫酸塩および塩化物のアルカリ土類金属塩、典型的には硫酸ナトリウムであり、「圧縮」洗剤は典型的には10%以下の充填剤塩を含む。

また、本発明は、着色した布地を含む布地の洗濯作業中に見られる可溶化しかつ懸濁した染料が一方の布地からもう一つの布地への染料移りを抑制する方法に関する。

この方法は、布地を上記の洗濯溶液と接触させることを含んでいる。

本発明の方法は、洗浄工程の経過中に好都合に行なわれる。洗浄工程は、好ましくは5℃～75℃、特に20℃～60℃で行なうのが好ましい。処理溶液のpHは7～12、特に7～9.5であるのが好ましい。

任意成分

本発明の組成物は、典型的には洗剤組成物の一部を一般的に形成する任意成分を含む。再付着防止および汚れ懸濁剤、蛍光増白剤、漂白剤、漂白活性剤、起泡抑制剤、固化防止剤(anticaking agents)、染料および顔料は、このような任意成分の例であり、所望により様々な量で添加することができる。

本発明で好適な再付着防止剤および汚れ懸濁剤としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体、およびホモまたはコポリマー性のポリカルボン酸またはそれらの塩が挙げられる。この型のポリマーとしては、ビルダーとして上記したポリアクリル酸塩および無水マレイン酸-アクリル酸コポリマー、並びに無水マレイン酸とエチレン、メチルビニルエーテルまたはメタクリル酸とのコポリマーであつて、無水マレイン酸がコポリマーの少なくとも20モル%を構成するものが挙げられる。これらの材料は、通常は組成物の0.5重量%~10重量%、更に好ましくは0.75重量%~8重量%、最も好ましくは1重量%~6重量%の濃度で用いられる。

好ましくは任意成分は、アニオン性であり、その例は、4, 4'-ビス-(2-ジエタノールアミノ-4-アニリノ-s-トリアジン-6-イルアミノ)スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸二ナトリウム、4, 4'-ビス-(2-モルホリノ-4-アニリノ-s-トリアジン-6-イルアミノ)スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸二ナトリウム、4, 4'-ビス-(2, 4-ジアニリノ-s-トリアジン-6-イルアミノ)スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸二ナトリウム、4', 4''-ビス-(2, 4-ジアニリノ-s-トリアジン-6-イルアミノ)スチルベン-2-スルホン酸ナトリウム、4, 4'-ビス-(2-アニリノ-4-(N-メチル-N-2-ヒドロキシエチルアミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ)スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸二ナトリウム、4, 4'-ビ-

ス-(4-フェニル-2, 1, 3-トリアゾール-2-イル)-スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸二ナトリウム、4, 4'-ビス-(2-アニリノ-4-(1-メチル-2-ヒドロキシエチルアミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ)-スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸二ナトリウム、および2-(スチルビル-4''-(ナフト-1', 2', 4, 5)-1, 2, 3-トリアゾール-2''-スルホン酸ナトリウムである。

任意の粒状の無機過酸化水素化物漂白剤を、組成物の3重量%~40重量%、更に好ましくは8重量%~25重量%、最も好ましくは12重量%~20重量%

の量で用いることができる。このような漂白剤の好ましい例は、過ホウ酸ナトリウム・水和物および四水和物、過炭酸塩、およびそれらの混合物である。

もう一つの好ましい別個に混合される成分は、普通には漂白活性剤と呼ばれ、好ましくは小球または凝集形態で添加されるペルオキシカルボン酸漂白剤前駆体である。この型の好適な化合物の例は、英国特許第1586769号および第2143231号明細書に開示されており、それらの小球化(prilled)形態への形成法は、欧州特許出願第0062523号明細書に記載されている。このような化合物の好ましい例は、テトラアセチルエチレンジアミン、および3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウムである。

漂白活性剤は、通常は組成物の0.5重量%~10重量%、更に頻繁には1重量%~8重量%、好ましくは2~6重量%の濃度で用いられる。

もう一つの任意成分は、シリコーンおよびシリカー・シリコーン混合物に代表される起泡抑制剤である。シリコーンは一般的にはアルキル化ポリシロキサン材料によって表され、シリカは通常はシリカエーロゲルおよびキセロゲルおよび様々な型の疎水性シリカによって代表される微細に分解された形態で使用される。これらの材料は、起泡抑制剤が有利には水溶性または水分散性の実質的に非界面活性洗剤不透過性キャリアーに放出可能に配合されている粒状体として配合するこ

とができる。或いは、起泡抑制剤は、液体キャリアーに溶解または分散することができ、他の成分の1種類以上に噴霧によって適用することができる。

上記のように、有用なシリコーン起泡調節剤は、上記の型のアルキル化シロキサンと固形シリカとの混合物を含むことができる。このような混合物は、シリコーンを固形シリカの表面に付着させることによって調製される。好ましいシリコーン起泡調節剤は、粒度が10ミリミクロン~20ミリミクロンの範囲でありかつ比表面積が50 m²/gを上回る疎水性のシラン化した（最も好ましくは、トリメチルシラン化した）シリカを、分子量が約500~約200,000の範囲のジメチルシリコーン粒体と、シリコーン対シラン化したシリカの重量比が約1:1~約1:2で十分に混合したものによって表される。

好ましいシリコーン性起泡調節剤は、Bartollotaらの米国特許第3,933,

672号明細書に開示されている。他の特に有用な起泡抑制剤は、1977年4月28日に公表されたドイツ国特許出願DTOS 2, 646, 126号明細書に記載されている自己乳化性シリコン起泡抑制剤である。このような化合物の一例は、Dow Corning から発売されているシロキサン／グリコールコポリマーのDC-544である。

上記の起泡抑制剤は、通常は組成物0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%の濃度で用いられる。これらの起泡改質剤の配合は、好ましくは別個の粒状体として行なわれ、これにより、この方法を用いなければマトリックスの分散性に悪影響を及ぼすC20～C24脂肪酸、微晶質ワックス、およびエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの高分子量コポリマーのような他の起泡調節剤を包含させることができる。このような起泡改質流状態を形成させる手法は、上記のBartolottaら、米国特許第3, 933, 672号明細書に開示されている。

他の有用なポリマー性材料はポリエチレングリコールであり、特に分子量が1

000～10000、更に詳細には2000～8000、最も好ましくは約4000であるものである。これらは、0.20重量%～5重量%、更に好ましくは0.25重量%～2.5重量%の濃度で用いられる。これらのポリマーおよび上記のホモまたはコポリマー性のポリカルボン酸塩は、白度の維持、布地の灰分付着、および遷移金属不純物の存在下での粘度、タンパク質性および酸化性汚れのクリーニング性能を改良する上で重要である。

本発明の組成物に用いられる汚れ放出剤は、従来はテレフタル酸とエチレングリコールおよび／またはプロピレングリコール単位との様々な配置のコポリマーまたはターポリマーである。このようなポリマーの例は、同一人に譲渡した米国特許第4, 116, 885号および第4, 711, 730号明細書および公表された欧州特許出願第0272033号明細書に開示されている。EP-A-0272033号明細書による特定の好ましいポリマーは、下式を有する。

$(\text{CH}_3(\text{PEG})_{43})_{0.75}(\text{POH})_{0.25}[\text{T-PO}]_{2.8}(\text{T-PEG})_{0.4}$
 $] \text{T}(\text{PO-H})_{0.25}((\text{PEG})_{43}\text{CH}_3)_{0.75}$ (式中、PEGは $-(\text{OC}_2\text{H})$

4) O-であり、POは(OC₃H₆O)であり、Tは(p c OC₆H₄CO)である。)

また、テレフタル酸ジメチル、スルホイソフタル酸ジメチル、エチレングリコールおよび1, 2-プロパンジオールのランダムコポリマーであって、末端基が主としてスルホベンゾエートからなり、第二にエチレングリコールおよび/またはプロパンジオールのモノエステルからなるような改質ポリエステルも極めて有用である。目標は、両端がスルホベンゾエート基によってキャッピングされたポリマーを得ることであり、「主として」、本明細書の文脈では、このコポリマーのほとんどは、本発明ではスルホベンゾエート基によって末端キャッピングされる。しかしながら、幾つかのコポリマーは完全にキャッピングされているとはいえないので、それらの末端基はエチレングリコールおよび/またはプロパン-1

2-ジオールのモノエステルからことができ、従って「第二には」これらの種からなっている。

ここで選択されたポリエステルは、テレフタル酸ジメチル約46重量%、プロパン-1, 2-ジオール約16重量%、エチレングリコール約10重量%、スルホ安息香酸ジメチル約13重量%、およびスルホイソフタル酸約15重量%を含み、分子量は約3,000である。ポリエステルおよびそれらの製造法は、EPA 311342号明細書に記載されている。

分子量が典型的には5000~20000、好ましくは10000~15000のポリビニルピロリドンのようなある種のポリマー材料も、洗浄工程中の布地間の不安定な色素の移りの防止に有用な薬剤である。

本発明による洗剤組成物に配合するのに好適なキレート化剤は、エチレンジアミン-N, N'-二コハク酸(EDDS)またはそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム塩、またはそれらの混合物である。好ましいEDDS化合物は、遊離酸の形態およびそのナトリウムまたはマグネシウム塩である。EDDSのこのような好ましいナトリウムの例としては、Na₂EDDSおよびNa₄EDDSが挙げられる。EDDSのこのような好ましいマ

グネシウム塩の例としては、 $MgEDDS$ および Mg_2EDDS が挙げられる。
マグネシウム塩は、本発明による組成物に配合するのに最も好ましいものである。

布地柔軟剤を、本発明による洗剤組成物に配合することもできる。これらの薬剤は、無機または有機の型であってもよい。無機柔軟剤は、GB-A-1,400,898号明細書に開示されているスメクタイト粘土によって例示される。これらの粘土は、カチオン交換容量が少なくとも $50\text{ meq}/100\text{ g}$ であることが好ましい。様々な粘土の例は、米国特許第1,400,898号明細書に記載されている。モンモリロナイト粘土は、この目的に広く用いられている。ある種のベントナイト粘土も、米国特許第5,019,292号明細書に記載されてい

るように良好な柔軟性性能を提供する。有機布地柔軟材としては、GB-A-1514276号明細書およびEP-B-0011340号明細書に開示されている水不溶性の第三アミンが挙げられ、それらとモノC12~C14第四アンモニウム塩との組み合わせはEP-B-0026527号明細書およびEP-B-0026528号明細書に開示されており、ジ-長鎖アミドはEP-B-0242919号明細書に開示されている。

柔軟系は、粘土の付着を改良するため凝集剤を含むことができる。この布地柔軟系の有用な有機成分としては、EP-A-0299575号および0313146号明細書に開示されているように分子量が約300,000の高分子量ポリエチレンオキシド材料が挙げられる。

スメクタイト粘土の濃度は、通常は5重量%~20重量%であり、更に好ましくは8重量%~15重量%の範囲にあり、この材料は乾燥混合成分として処方に残りのものに加えられる。水不溶性の第三アミンまたはジ-長鎖アミド材料のような有機布地柔軟剤は、0.5重量%~5重量%、通常は1重量%~3重量%の濃度で配合されるが、高分子量ポリエチレンオキシド材料および水溶性のカチオン材料は0.1重量%~2重量%、通常は0.15重量%~1.5重量%の濃度で添加される。これらの材料は通常は組成物の噴霧乾燥した部分に添加されるが、幾つか場合にはそれらを乾燥混合した粒状体として加え、または組成物の他の

固形成分に溶解液体としてそれらを噴霧するのが一層好都合であることがある。

本発明の特定のペルオキシダーゼ製剤以外の酵素、例えばプロテアーゼ、リパーゼ、アミラーゼおよびセルラーゼを本発明の組成物に配合することができる。

本発明による洗剤組成物は、液体、ペーストまたは顆粒形態であることができる。酵素は任意の好都合な形態で、例えば粉末または液体として処方することができる。酵素は、酵素安定剤を配合することによって液体中で安定させることができる。液体洗剤は、更に安定化した過酸化水素前駆体を含むことができる。

本発明による顆粒組成物は「圧縮形態」であることもできる（すなわちそれらは従来の顆粒状洗剤より相対的に高い密度、すなわち550～950g／リットル、好ましくは650～950g／リットルを有することができる）。このような場合には、本発明による顆粒状洗剤組成物は従来の顆粒状洗剤と比較して少量の「無機充填剤塩」を含み、典型的な充填剤塩は硫酸塩および塩化物のアルカリ土類金属塩であり、典型的には硫酸ナトリウムであり、「圧縮」洗剤は典型的には10％以下の充填剤塩を含む。

また、本発明は、着色した布地を含む布地の洗濯作業中に見られる可溶化しかつ懸濁した染料が一方の布地からもう一方の布地へ移ることを抑制する方法に関する。

この方法は、布地を上記の洗濯溶液と接触させることを含んでいる。

本発明の方法は、洗浄工程の経過中に好都合に行なわれる。洗浄工程は、好ましくは5℃～75℃、特に20℃～60℃で行なうのが好ましい。処理溶液のpHは7～12、特に7～10.5であるのが好ましい。

本発明の方法および組成物を用いて、洗濯作業中に添加物として用いることもできる。

下記の非制限的実施例により、本発明のDTI系および組成物を例示する。ここで用いられる総ての百分率、部および比率は、特に断らない限り重量によるものである。

実施例

本発明の洗剤組成物は、下記の通りである。

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
<u>成分</u>		<u>重量%</u>	
C12線状アルキルベンゼンスルホン酸塩	10.5	10.3	8.6
タローアルキルサルフェート	-	-	2.6

C14-15 アルキルスルホネート	6.7	6.6	-
C14-15 AE 0.3 S	1.9	1.9	-
C12-15 AE 3 S	-	-	0.2
Neodol C12-13 アルコールエトキシレート (9)	0.5	0.5	-
Neodol C14-15 アルコールエトキシレート (7)	-	-	5.0
タローアルコールエトキシレート (11)	-	-	1.3
ゼオライト	25.4	26.3	27.2
Na ₂ CO ₃	-	26.0	10.7
NaHCO ₃	-	-	7.0
クエン酸Na	-	-	10.0
クエン酸	2.5	-	-
ケイ酸Na	0.6	0.6	2.0
Na ₂ SO ₄	23.3		5.0
プロテアーゼ	0.8	0.3	1.6
リパーゼ	-	0.3	0.3
CMC	-	-	0.4
ポリアクリル酸塩	3.1	3.2	-
アクリル酸-マレイン酸コポリマー	-	-	4.6
PEG 4000	1.5	1.7	-
過ホウ酸塩-水和物	1.0	1.0	0.5
ペルオキシダーゼ ¹	0.5	0.5	0.3
10-フェノチアジンプロピオン酸 (PPT)	0.1	0.1	0.1
H ₂ O、その他	----- 残量 -----		

1 Coprinus

本発明の上記洗剤組成物は、特に促進剤、すなわちPPTを含まない同様な組

成物と比較したとき、洗浄溶液中の放出染料の染料移りを良好に抑制する。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 95/04733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	C11D3/386	C11D3/39 C11D3/28 C11D3/34
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO, A, 94 12621 (NOVO NORDISK ; SCHNEIDER PALLE (DK); EBDROP SOREN (DK)) 9 June 1994 see claims 23, 28, 42, 43 ---	1, 2
P, X	WO, A, 94 12620 (NOVONORDISK AS ; SCHNEIDER PALLE (DK); ANDERSEN MORTEN BIRKET (DK)) 9 June 1994 see claims 1, 2, 14-16 ---	1
A	WO, A, 93 24618 (NOVONORDISK AS ; WELINDER KAREN GJESING (DK); ANDERSEN MORTEN BIRKE) 9 December 1993 see page 12, line 5 - page 14, line 18; claims 1, 18-21; example 6 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 July 1995		04.08.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3811 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Grittern, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. nat. Application No.

PCT/US 95/04733

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9412621	09-06-94	AU-B- 7937194	22-05-95
		WO-A- 9511964	04-05-95
		WO-A- 9412620	09-06-94
WO-A-9412620	09-06-94	WO-A- 9412621	09-06-94
WO-A-9324618	09-12-93	EP-A- 0652944	17-05-95
		FI-A- 945664	01-12-94

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,
TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG),
AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, C
Z, FI, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ
, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX,
NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, T
J, TT, UA, UZ, VN